

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/020476 A1

(51) 国際特許分類: C08F 2/00, 14/18  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010899  
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-248560 2002 年 8 月 28 日 (28.08.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塚本 充郎 (TSUKAMOTO, Mitsuo) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 乙井 健治 (OTOI, Kenji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 平賀 義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂

津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 中谷 英樹 (NAKAYA, Hideki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 一坂 俊樹 (ICHISAKA, Toshiki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

## 添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF FLUOROPOLYMER

(54) 発明の名称: フルオロポリマー製造方法

(57) Abstract: The invention provides a process for the production of a fluoropolymer having a high molecular weight and a narrow molecular weight distribution. A process for the production of a fluoropolymer by continuous polymerization of a radical-polymerizable monomer in a specific reaction field, characterized in that the specific reaction field is in a supercritical state having a pressure of 40Mpa or below and a temperature lower than the lowest temperature at which the specific reaction field exhibits a supercritical state plus 100°C, that the radical-polymerizable monomer is a fluoroolefin monomer, and that the fluoropolymer has a weight-average molecular weight [Mw] in terms of polystyrene of 150,000 or above and an [Mw]/[Mn] ratio exceeding 1 and up to 3 (wherein [Mw] is as defined above and [Mn] is a number-average molecular weight in terms of polystyrene).

(57) 要約: 本発明は、高分子量かつ分子量分布の狭いフルオロポリマーを製造する方法を提供する。特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなるフルオロポリマー製造方法であって、上記特定の反応場は、超臨界発現状態であり、圧力が40MPa以下であり、温度が上記特定の反応場の超臨界発現温度より100℃高い温度以下であるものであり、上記ラジカル重合性モノマーは、フルオロオレフィンモノマーからなるものであり、上記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量[Mw]が15万以上であり、上記ポリスチレン換算重量平均分子量[Mw]とポリスチレン換算数平均分子量[Mn]との比[Mw/Mn]が1を超え、3以下であるものであることを特徴とするフルオロポリマー製造方法である。

## 明細書

## フルオロポリマー製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、フルオロポリマー製造方法に関する。

## 背景技術

フルオロポリマーは、卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性等を示すことから、過酷な条件下で使用されるシール材等の原料として、自動車工業、半導体工業、

- 10 化学工業等の幅広い産業分野において使用されている。

フルオロポリマーの製造は、従来、主として、フルオロオレフィンを水性媒体中で水溶性開始剤を用いて乳化重合するか、又は、油溶性ラジカル開始剤を用いて懸濁重合することにより行われてきた。これらの重合において、反応場は、実質的に生成ポリマー粒子内部や重合反応に影響を与えにくい不活性溶剤中である。

- 15 水性媒体を用いる従来の乳化重合は、水溶性開始剤を使用するのが一般的である。水溶性開始剤により、生成するポリマー末端基はイオン性となり、熱的に不安定であるので、成形加工時に発泡を起こす等の問題を生じていた。従来の乳化重合は、また、反応後に得られる水性分散体を適当な凝析剤を用いて凝集させ脱水乾燥して固体ポリマーを得るものであるが、工程が長く複雑で効率的に生産できないという問題があった。イオン性開始剤の残渣が製品に混入すると成形体を
- 20 半導体製造装置用の機器部品として使用する場合、問題となっていた。

- 懸濁重合の場合、生成ポリマーの析出による反応槽内壁への付着が発生し、ポリマー収率を悪化せしめ、ポリマー生産コストを上昇させるという問題があった。懸濁重合は、また、重合時に使用される懸濁安定剤を除去するために、長時間の
- 25 洗浄が必要となる問題があった。

近年、二酸化炭素を中心とした超臨界流体を反応場として用いる研究が盛んに行われるようになってきた。超臨界流体は、熱伝導が良く、拡散が早く、粘性が小さいことから、反応媒体として適した性質を有している。超臨界流体は、臨界温度と臨界圧力とを共に越えた領域にある流体である。

超臨界流体を反応場とするフルオロオレフィンの重合として、例えば、国際公開第01/34667号パンフレット及び国際公開第01/90206号パンフレットには、連続重合によるビニリデンフルオライドのラジカル重合反応が開示されている。これらの技術を用いた場合、得られるポリマーの重量平均分子量は

5 10万以下の低分子量物のみであったり、数10万の場合であっても10万以下の低分子量物を含むマルチモーダルな分子量分布を示したりする。これらの低分子量物を含むポリマーは、成型品にした場合、強度低下やフィッシュアイの原因になるという問題がある。

モノマー自体を超臨界流体にして反応場とし、フルオロオレフィンを重合反応

10 させた例としては、米国特許第3,062,793号明細書に記載のあるテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応、国際公開第96/24624号パンフレットに記載のテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンの共重合反応等が挙げられる。しかし前者の明細書には、反応条件は約200MP

15 a以上となっており、後者の明細書の反応条件は、圧力41～690MPa、温度200～400℃という非常に高温高圧の過酷な条件であるので、商業スケールの生産設備費が高くなるという問題があった。

比較的低温低圧での超臨界フルオロオレフィンの重合として、国際公開第00/47641号パンフレットには、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロ

20 ロピレンとの共重合反応が開示されている。しかしながら、この技術では、低分子量のポリマーしか得られていない。

#### 発明の要約

本発明の目的は、上記現状に鑑み、高分子量かつ分子量分布の狭いフルオロポリマーを製造する方法を提供することにある。

25

本発明は、特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなるフルオロポリマー製造方法であって、上記特定の反応場は、超臨界発現状態であり、圧力が40MPa以下であり、温度が上記特定の反応場の超臨界発現温度より100℃高い温度以下であ

るものであり、上記ラジカル重合性モノマーは、フッ素含有エチレン性モノマーからなるものであり、上記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕が15万以上であり、上記ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕とポリスチレン換算数平均分子量〔Mn〕との比〔Mw/Mn〕が1を超え、3  
5 以下であるものであることを特徴とするフルオロポリマー製造方法（I）である。

本発明は、特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を二酸化炭素の存在下に連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなるフルオロポリマー製造方法であって、上記特定の反応場は、超臨界発現状態であり、上記ラジカル重合性モノマーは、フッ素含有エチレン性モノマーからなるものであり、上記二酸化炭素は、存在量が上記ラジカル重合性モノマーと等モル以下であり、上記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕が15  
10 万以上であり、上記ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕とポリスチレン換算数平均分子量〔Mn〕との比〔Mw/Mn〕が1を超え、3以下であるものであることを特徴とするフルオロポリマー製造方法（I I）である。

15

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得た白色フルオロポリマーAの分子量分布のグラフである。

図2は、実施例2で得た白色フルオロポリマーBの分子量分布のグラフである。

20

図3は、比較例1で得た白色フルオロポリマーCの分子量分布のグラフである。

図4は、比較例2で得た白色フルオロポリマーDの分子量分布のグラフである。

25 図5は、実施例3で得た白色フルオロポリマーEの分子量分布のグラフである。

図6は、実施例4で得た白色フルオロポリマーFの分子量分布のグラフである。

図7は、実施例5で得た白色フルオロポリマーGの分子量分布のグラフである。

## 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳細に説明する。

- 5 本発明のフルオロポリマー製造方法は、特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなるものである。

- 10 本発明のフルオロポリマー製造方法は、フルオロポリマー製造方法（I）及びフルオロポリマー製造方法（I I）に分けられるが、これらの製造方法は、特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなる点で共通する。

本明細書において、（I）又は（I I）を付すことなく、単に「本発明のフルオロポリマー製造方法」というときは、フルオロポリマー製造方法（I）及びフルオロポリマー製造方法（I I）の何れであるかを区別することなく、これら2つのフルオロポリマー製造方法を表す。

- 15 本発明のフルオロポリマー製造方法は、ラジカル重合性モノマーの重合を特定の反応場において行うものである。

上記特定の反応場は、超臨界発現状態である。

本明細書において、「超臨界発現状態」とは、つぎの①の状態と②の状態とを意味する。

- 20 ①単成分系である場合は、ラジカル重合性モノマーの臨界圧力  $P_{c^{mon}}$  及び臨界温度  $T_{c^{mon}}$  を何れも超えた状態。

本明細書において、上記「単成分系」とは、ラジカル重合性モノマーが1種類存在する反応場を意味する。

- 25 ②多成分系である場合は、反応場に存在する主要成分の混合物全体として定まる臨界圧力  $P_{c^{mixture}}$  及び臨界温度  $T_{c^{mixture}}$  を何れも超えた状態（②-1）、又は、反応場に存在する主要成分のうち任意の1成分 a について、反応場における a の分圧  $P^{mixture-a}$  が、a が単独で存在する場合の臨界圧力  $P_{c^{mixture-a}}$  を超え、かつ、反応場の温度 T が、上記 a が単独で存在する場合の臨界温度  $T_{c^{mixture-a}}$  を超えた状態（②-2）。

本明細書において、上記「多成分系」とは、上記ラジカル重合性モノマーが少なくとも1種類存在し、上記少なくとも1種類のラジカル重合性モノマーの他に主要成分に該当するものが少なくとも1種類存在する反応場を意味する。上記多成分系において、上記ラジカル重合性モノマーは、2種類以上存在していてもよい。

上記主要成分は、上記ラジカル重合性モノマー、並びに、後述の所望により用いる非エチレン性フルオロカーボン及び二酸化炭素である。上記主要成分の種類の数え方は、例えば、上記ラジカル重合性モノマーが2種類存在し、非エチレン性フルオロカーボンや二酸化炭素が実質的に存在しない場合、2種類と数える。

10 本明細書において、上記①の状態と上記状態(②-1)は、超臨界状態である。本明細書において、上記状態(②-2)は、多成分系全体について超臨界様状態であるという。

本明細書において、上記①の状態又は上記②の状態の何れかに該当しない状態は、超臨界発現状態に該当しない。

15 多成分系において、多成分系全体としての圧力は、反応場に含まれる任意の1主要成分(以下、「成分m」という。)が単独で存在する場合に上記成分mが有する臨界圧力 $P_c(m)$ を超え、かつ、主要成分の混合物全体として定まる臨界圧力 $P_c^{m1t-mix}$ 未満であり、多成分系全体としての温度は、成分m以外の任意の1主要成分(以下、「成分n」という。)が単独で存在する場合に上記成分  
20 nが有する臨界温度 $T_c(n)$ を超え、かつ、主要成分の混合物全体として定まる臨界温度 $T_c^{m1t-mix}$ 未満である状態は、上記超臨界発現状態には該当しない。つまり、ビニリデンフルオライド(VdF、単独で存在する場合の臨界圧力 $[P_c^{m0n0}] = 4.430 \text{ MPa}$ 、単独で存在する場合の臨界温度 $[T_c^{m0n0}] = 30.15^\circ\text{C}$ )とヘキサフルオロプロピレン(HFP、 $P_c^{m0n0} = 2.900 \text{ MPa}$ 、 $T_c^{m0n0} = 93.95^\circ\text{C}$ )の2種類のラジカル重合性モノマーを用いる場合、HFPの臨界圧力である $2.900 \text{ MPa}$ を超え、かつ、VdFの臨界温度である $30.15^\circ\text{C}$ を超え、VdFとHFPとの混合物全体として定まる臨界圧力 $P_c^{m1t-mix}$ 及び臨界温度 $T_c^{m1t-mix}$ を何れも下回る状態は、上  
25 記超臨界発現状態には該当しない。

本明細書において、上記臨界圧力  $P_{c^{mono}}$ 、上記臨界圧力  $P_{c^{mix}}$  及び  
上記臨界圧力  $P_{c^{crit}}$  を特に区別することなく述べるときは、「超臨界発現圧  
力」といい、上記臨界温度  $T_{c^{mono}}$ 、上記臨界温度  $T_{c^{mix}}$  及び上記臨界  
温度  $T_{c^{crit}}$  を特に区別することなく述べるときは、「超臨界発現温度」とい  
5 う。上記超臨界発現状態は、上記超臨界発現圧力を超え、かつ、上記超臨界発現  
温度を超えている状態であるともいえる。

上記特定の反応場には、上記主要成分以外の物質が存在していてもよい。

上記主要成分以外の物質としては特に限定されず、例えば、後述のラジカル重  
合開始剤、上記ラジカル重合開始剤の希釈剤、連鎖移動剤等が挙げられる。上記  
10 主要成分以外の物質は、微量成分である。上記微量成分は、微量であるので、反  
応場の超臨界発現温度又は超臨界発現圧力に与え得る影響は無視できる程度であ  
り、本発明のフルオロポリマー製造方法においては、超臨界発現温度又は超臨界  
発現圧力に影響しないものとする。

また、生成するフルオロポリマーは、通常、溶解せずに析出するので、超臨界  
15 発現温度又は超臨界発現圧力には影響しない。

本発明のフルオロポリマー製造方法における反応場は、超臨界発現状態を形成  
する条件に依存し特に限定されないが、エネルギー効率の向上、製造設備費の低  
減化の観点から、超臨界発現圧力を超え、超臨界発現温度を超える状態のうち、  
超臨界発現圧力に近く、超臨界発現温度に近い状態を採用することが好ましい。

20 本発明のフルオロポリマー製造方法において、特定の反応場における圧力の下  
限は、超臨界発現状態について上述したことから明らかであるように、超臨界発  
現圧力を超える圧力である。特定の反応場における圧力は、超臨界発現圧力を超  
えるものであれば、後述の代表的なラジカル重合性モノマーの臨界圧力等を勘案  
し決めるものであって特に限定されないが、好ましい下限は、2 MPa、より好  
25 ましい下限は、4 MPa である。

本発明のフルオロポリマー製造方法において、特定の反応場における温度の下  
限は、超臨界発現状態について上述したことから明らかであるように、超臨界発  
現温度を超える温度である。特定の反応場における温度は、超臨界発現温度を超  
えるものであれば、後述の代表的なラジカル重合性モノマーの臨界温度等を勘案

し決めるものであって特に限定されないが、温度が高くなると生成してくるフルオロポリマー粒子内での重合よりも超臨界溶媒中での重合が支配的になり分子量の低いフルオロポリマーの生成量が増加し分子量分布がバイモーダルになる場合がある。

- 5      上記ラジカル重合性モノマーとしてVdFのみを使用する場合、VdFの臨界温度30.15℃が特定の反応場における温度の下限であり、反応場を安定的に超臨界発現状態に維持することができる点で、重合を行う温度としては、31℃とすることがより好ましい。

- 10      本発明のフルオロポリマー製造方法（I）において、上記特定の反応場は、上述の超臨界発現状態であり、更に、圧力が40MPa以下であり、温度が上記特定の反応場の超臨界発現温度より100℃高い温度以下であるものである。生産コストの点から、上記圧力は10MPa以下であることが好ましく、上記温度は、上記特定の反応場の超臨界発現温度より50℃高い温度以下であることが好ましく、上記特定の反応場の超臨界発現温度より30℃高い温度以下であることがより好ましく、用いるラジカル重合性モノマーの液化が起こりにくい点及び運転操作上の点で、上記特定の反応場の超臨界発現温度より15℃高い温度以下であることが更に好ましい。

- 20      なお、本発明のフルオロポリマー製造方法において、多成分系である場合、臨界圧力 $P_{c}^{mixture}$ 及び臨界温度 $T_{c}^{mixture}$ が、臨界圧力 $P_{c}^{mixture}$ 及び臨界温度 $T_{c}^{mixture}$ よりも降下又は上昇することがあるが、本発明では実際の反応場で超臨界発現圧力以上かつ超臨界発現温度以上になっていればよい。

- 25      反応場が本発明のフルオロポリマー製造方法でいう超臨界発現状態であるか否かは、測定したい系の飽和状態及び一相域での圧力、密度及び温度の関係を測定（PVT測定）することにより判定することができる。しかし、実測値の入手が困難な場合、推算値（日本化学会編、「化学便覧基礎編、改訂5版」、6頁、丸善（株）発行（平成7年3月15日））により代替することもできる。

反応場を超臨界発現状態にする方法としては、例えば、内部を超臨界発現圧力以上の圧力と超臨界発現温度以上の温度とに調節した反応容器に上記ラジカル重合性モノマー並びに要すれば非エチレン性フルオロカーボン及び／若しくは二酸



化炭素を連続的に導入する方法等が挙げられる。

本発明のフルオロポリマー製造方法により得られる上記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕が15万以上であり、上記ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕とポリスチレン換算数平均分子量〔Mn〕との比〔Mw/Mn〕が1を超え、3以下であるものである。Mwが15万未満であると、得られる成形体は耐摩耗性等の機械的強度に劣る。Mw/Mnが3を超えると、耐衝撃性等の機械的性質及び成形性に劣る。上記Mw/Mnの好ましい下限は、1.5である。

上記フルオロポリマーは、上記範囲内のMwとMw/Mnとであれば、例えば図1や図5等に示すような分子量分布図において、通常、高分子量且つピークが1つであるユニモーダルとなる。従来、超臨界発現状態においてラジカル重合性モノマーを重合して得られるフルオロポリマーは、分子量分布図においてピークが2つあるバイモーダルとなっていた。ラジカル重合性モノマーの重合は、少なくとも、生成してくるフルオロポリマーの粒子内部（以下、「重合場（P）」という。）と、上記重合場（P）を含まない上述の特定の反応場内（以下、「重合場（Q）」という。）との2つの重合場において進行すると考えられる。得られるフルオロポリマーは、重合場（P）における重合体が比較的高分子量、重合場（Q）における重合体が比較的低分子量となる傾向にある。従来のバイモーダルの分子量分布は、重合場（P）における重合体による高分子量側のピーク（P'）と、重合場（Q）における重合体による低分子量側のピーク（Q'）とを表していたものと考えられる。従来、重合場が2つ存在する以上、分子量分布をユニモーダルにすることは困難であり、ユニモーダル且つ高分子量の分子量分布を得ることも勿論困難であった。しかしながら、本発明のフルオロポリマー製造方法は、超臨界発現状態においてラジカル重合性モノマーの重合を行うものであるが、得られるフルオロポリマーの分子量分布をユニモーダルにすることができ、しかも高分子量で得ることを可能にしたものである。

本発明のフルオロポリマー製造方法により得られるフルオロポリマーのMw及びMw/Mnの値を上述の範囲にするためには、少なくとも、上述の超臨界発現状態で上記連続重合法によりラジカル重合性モノマーの重合を行うことを要する。

本発明のフルオロポリマー製造方法において、ラジカル重合性モノマーの重合は、モノマーガスを導入して行うものである。

上記特定の反応場は、モノマー密度（以下、 $\rho_m$ とする。）とモノマー臨界密度（以下、 $\rho_0$ とする。）との比（以下、 $\rho_m/\rho_0=\rho_r$ とする。）が1.1以上であることが好ましい。上記 $\rho_r$ が1.1未満であると、重合速度が低く、生産性が著しく低下し、得られるフルオロポリマーが上述の範囲内のMwとMw/Mnとを有さないことがあり、分子量分布がバイモーダルとなりやすい。 $\rho_r$ の好ましい上限は、1.8であり、より好ましい上限は、1.7であり、更に好ましい上限は、1.6である。上記 $\rho_r$ が1.1未満であるとバイモーダルとなりやすいのは、低分子量側のピーク（Q'）が更に低分子量側にシフトしやすく、たとえ定常状態における反応容器内のフルオロポリマーの量を後述のように多くして高分子量側のピーク（P'）を高くしても、ピーク（Q'）を吸収させてユニモーダルにすることはできないからと考えられる。

本発明のフルオロポリマー製造方法におけるモノマー臨界密度 $\rho_0$ とは、超臨界発現温度及び超臨界発現圧力における上記モノマー密度を意味する。上記モノマー密度は、ラジカル重合性モノマーの密度であり、上記ラジカル重合性モノマーは、上記反応容器内に導入する前、25～30℃程度の常温において通常、気体である。上記モノマー密度は、上記ラジカル重合性モノマーが2種以上である場合、各種のラジカル重合性モノマー単独の密度を合計したものである。上記 $\rho_0$ は、下限が0.3 g/mlであることが好ましい。

上記モノマー密度は、反応容器内に導入したラジカル重合性モノマーの質量を反応容器容積で除して求めるものである。

本発明のフルオロポリマー製造方法において、ラジカル重合性モノマーの重合は、連鎖移動剤の存在下に行うものであることが好ましい。上記連鎖移動剤を添加することにより、他の重合条件にもよるが、得られるフルオロポリマーのMwとMw/Mnとを上述の範囲内にすることができ、分子量分布を高分子量且つユニモーダルにすることができる。高分子量且つユニモーダルの分子量分布を得ることができるのは、上記連鎖移動剤により、低分子量側のピーク（Q'）の位置には実質的に影響を与えることなく、高分子量側のピーク（P'）のみを低分子

量側にシフトすることができるからと考えられる。上記連鎖移動剤としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類のほか、炭化水素系アルコール類、炭化水素系エステル類、炭化水素系ケトン類、メルカプタン類等が挙げられる。炭化水素類としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭素数4～6の炭化水素が  
5 挙げられる。ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、テトラクロルメタン、クロロホルム、メチレンクロライド等が挙げられる。上記ハロゲン系炭化水素類は、連鎖移動性が実質的にない上述の非エチレン性フルオロカーボンとは区別されるものである。

炭化水素系アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソブ  
10 ロパノール等が挙げられる。

炭化水素系エステル類としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。

炭化水素系ケトン類としては、例えば、アセトン、アセチルアセトン、シクロ  
15 ヘキサノン等が挙げられる。

メルカプタン類としては、例えば、ドデシルメルカプタン等が挙げられる。

これら連鎖移動剤として上述したもののなかでも、少量の添加で分子量を大きく下げられる点で、ペンタン、ブタン、イソプロパノール、マロン酸ジエチル、テトラクロルメタン、アセトン、ドデシルメルカプタン又は炭酸ジエチルが好ま  
20 しく、超臨界発現状態にある流体との親和性に特に優れ、高分子量側のピーク（ $P'$ ）を効果的に低分子量側にシフトすることができる点で、アセトン、マロン酸ジエチル、炭酸ジエチル等のカルボニル基を含有するものがより好ましく、高分子量側のピーク（ $P'$ ）を低分子量側にシフトさせる一方、低分子量側のピーク（ $Q'$ ）の低分子量側へのシフトを起こしにくい点で、アセトン又は炭酸ジエ  
25 チルが更に好ましい。

連鎖移動剤の配合量は、目的とするフルオロポリマーの分子量によって適宜決定すればよいが、通常、上記ラジカル重合性モノマー全量に対して0.001～5質量%とすることが好ましい。より好ましい上限は、2質量%である。

本発明のフルオロポリマー製造方法は、ラジカル重合性モノマーの重合を連続

重合法により行うことを特徴とするものである。

上記連続重合法とは、ラジカル重合性モノマーを連続的に反応場に供給し、得られるフルオロポリマーを連続的に排出する重合方法である。

- 上記連続重合法は、定常状態において、他の反応条件にもよるが反応容器内の
- 5 上記フルオロポリマーの量が上記反応容器の容積 1 リットルあたり 8 g 以上となるように行うことが好ましい。反応容器内のフルオロポリマーの量を多くすると、重合場（P）での反応を促進させ、高分子量側のピーク（P'）を大きくすることができ、高分子量のフルオロポリマーの製造に好適である。上記フルオロポリマーの量は、上記範囲内であれば、生産性の点で上限を例えば、定常状態にお
- 10 ける反応容器の容積 1 リットルあたり 100 g とすることができる。

上記定常状態は、反応容器内のフルオロポリマーの量が一定になった状態である。上記反応容器内のフルオロポリマーの量は、上記定常状態において、1 滞留時間あたりに反応容器から排出されるフルオロポリマーの量と等しい。

- 上記反応容器内のフルオロポリマーの量は、上記定常状態において、1 滞留時
- 15 間あたりに反応容器から排出されるフルオロポリマーの量を反応容器の容積 1 リットルあたりの量に換算した値である。

- 上記滞留時間は、連続重合法により供給した任意の時点での反応容器内におけるラジカル重合性モノマーの全量 W g が、重合に全く消費されないと仮定した場合に、この反応容器に新たに供給されるラジカル重合性モノマー W g と置き換わ
- 20 るのに必要な時間である。上記滞留時間は、実際には、反応容器の容積と、この反応容器に供給するラジカル重合性モノマーの密度と供給速度（流速）とから算出することができる。上記滞留時間は 0.01～5 時間であることが好ましい。より好ましい下限は、0.1 時間であり、より好ましい上限は、2 時間である。

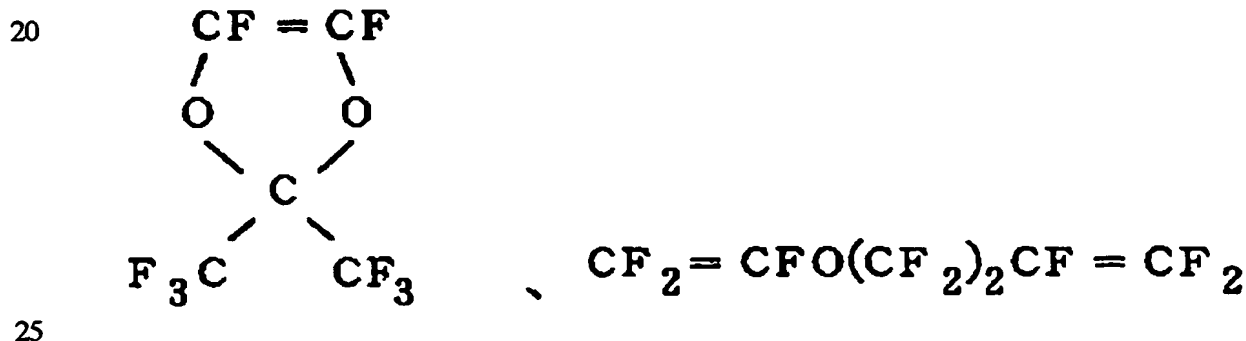
- フルオロポリマーは、定常状態における反応容器の容積 1 リットルあたりの量が
- 25 が 8 g 未満であると、高分子量側のピーク（P'）の大きさが通常不十分となるが、連鎖移動剤を用いることにより、 $M_w$ と $M_w/M_n$ とを上述の範囲内にし、ユニモーダルな分子量分布を得ることができる。定常状態における反応容器の容積 1 リットルあたりのフルオロポリマーの量が 8 g 未満であってもユニモーダルな分子量分布を得ることができるのは、上記連鎖移動剤を用いることにより、高

分子量側のピーク（P'）を低分子量側にシフトさせることができるので、その結果、低分子量側のピーク（Q'）に吸収されるように見えるからと考えられる。なお、定常状態における反応容器の容積 1 リットルあたりのフルオロポリマーの量が 8 g 以上との反応条件は、上記範囲内の Mw と Mw/Mn とを得るために必ずしも必要ではなく、例えば、上記連鎖移動剤を用いる場合、この反応条件を満たさなくても上記範囲内の Mw と Mw/Mn とを得ることは可能である。

上記ラジカル重合性モノマーは、フッ素含有エチレン性モノマーからなるものである。上記ラジカル重合性モノマーとしては、

- (i) 1 種のフッ素含有エチレン性モノマー、
- 10 (i i) 2 種以上のフッ素含有エチレン性モノマーの混合物、
- (i i i) 1 種のフッ素含有エチレン性モノマーと 1 種又は 2 種以上のフッ素非含有エチレン性モノマーとの混合物、
- (i v) 2 種以上のフッ素含有エチレン性モノマーと 1 種又は 2 種以上のフッ素非含有エチレン性モノマーとの混合物
- 15 を採用することができる。

上記フッ素含有エチレン性モノマーとしては、テトラフルオロエチレン [TFE]、ヘキサフルオロプロピレン [HFP]、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）[PAVE]、



等のパーフルオロエチレン性モノマー；ビニリデンフルオリド [VdF]、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン等の水素含有フルオロエチレン性モノマー；クロロトリフルオロエチレン [CTFE] 等の

塩素含有フルオロエチレン性モノマー等が挙げられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔PMVE〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）〔PEVE〕、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕等が挙げられる。

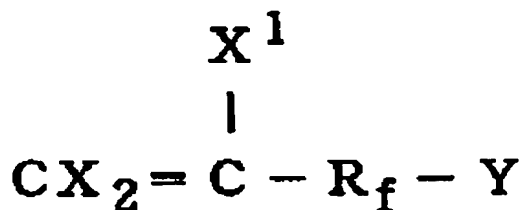
- 5 上記フッ素含有エチレン性モノマーは、VdF、TFE、CTFE、及び、HF Pからなる群より選ばれる少なくとも1つからなるものであることが好ましい。

上記フッ素含有エチレン性モノマーは、なかでも、比較的低温低圧にて容易に超臨界発現状態を達成でき、自己重合性がない点から、VdFからなるものであることが好ましい。上記フッ素含有エチレン性モノマーは、VdFと、TFE、

- 10 HF P及びCTFEから選ばれる少なくとも1種とからなることが、得られるフルオロポリマーを押出成形により成形する際の押出し性が改善する点から好ましい。

上記フッ素含有エチレン性モノマーとしては、また、官能基含有フルオロオレフィンを用いることも可能である。官能基含有フルオロオレフィンとしては特に

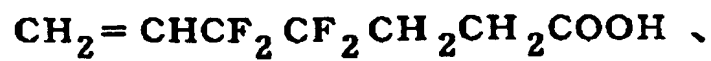
- 15 限定されず、例えば、下記一般式



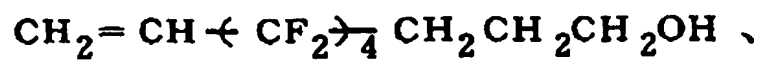
20

（式中、Yは、 $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_3M$ （Mは水素原子、 $NH_4$ 又はアルカリ金属）、塩を形成しているカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、エポキシ基又はニトリル基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ は、同一又は異なり、水素原子若しくはフッ素原子を表し、 $R_f$ は、炭素数1～40の含フッ素アルキレン基又は炭素数1～40のエーテル結合を含有する含フッ素アルキレン

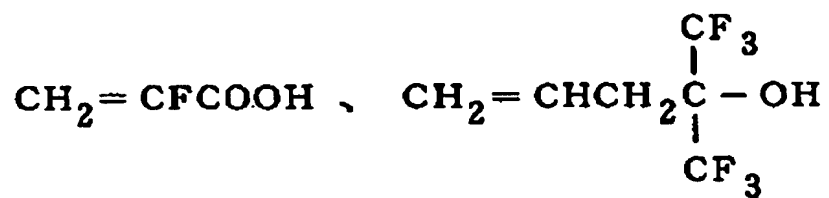
25 基を表す。）で表される化合物等が挙げられ、具体例としては、例えば、



5



10

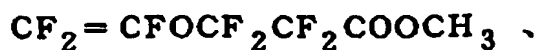


15

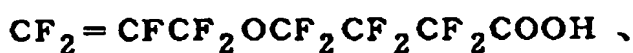
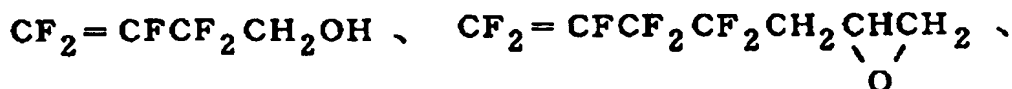
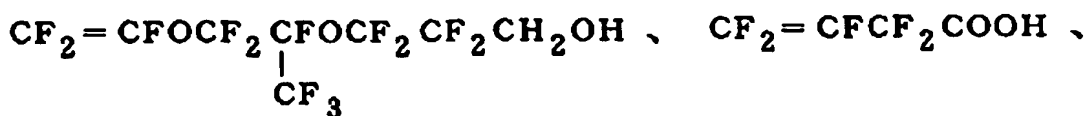
20

25

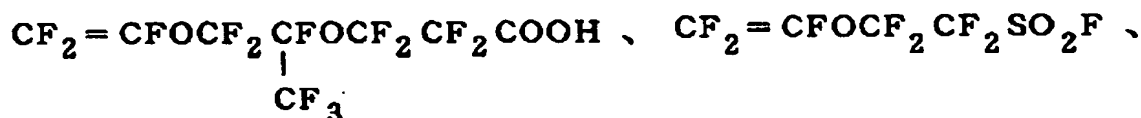
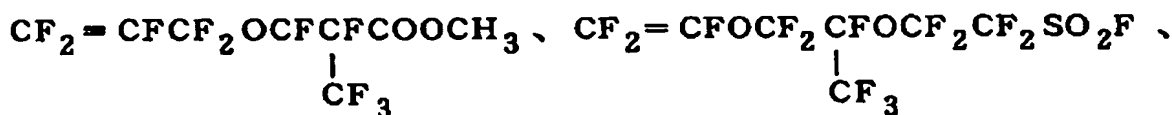
15



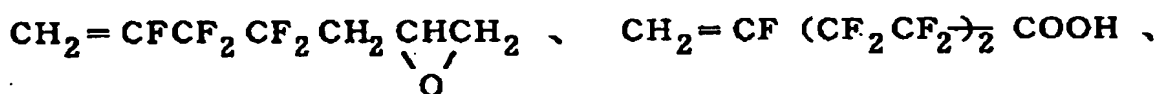
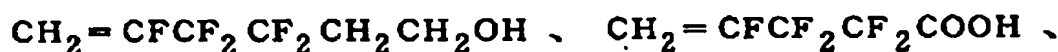
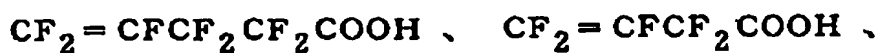
5



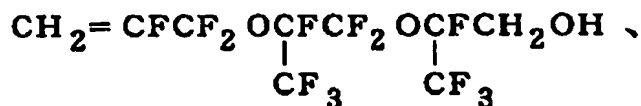
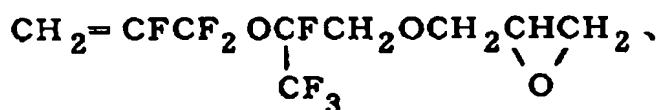
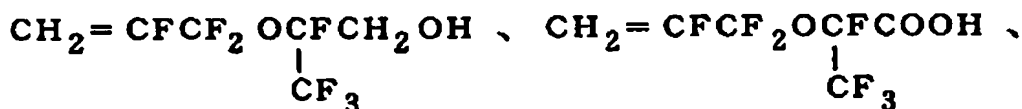
10



15



20



25





等が挙げられる。

上記フッ素含有エチレン性モノマーとしては、特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に開示されているパーフルオロ(6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)等のフルオロオレフィンモノマーを用いることも可能である。

フッ素非含有エチレン性モノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレン[ET]、プロピレン、ブテン、ペンテン等の炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキル基が炭素数1~20のアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

超臨界発現状態の反応場での重合においては、つぎのラジカル重合性モノマーの組み合わせが特に好適である。

- 15 (a) VdF、TFE、CTFE等の1種の単独重合、
- (b) VdFとHFPとの共重合(50~99/1~50モル比)、
- (c) VdFとHFPとTFEとの共重合(50~98/1~40/1~40モル比)、
- (d) HFPとETとの共重合(1~50/50~99モル比)、
- 20 (e) HFPとETとTFEの共重合(1~50/40~98/1~45モル比)、
- (f) PAVEとTFEとの共重合(1~50/50~99モル比)、
- (g) TFEとHFPとの共重合(50~99/1~50モル比)、
- (h) TFEとETとの共重合(1~99/1~99モル比)、
- 25 (i) TFEとプロピレンとの共重合(1~99/1~99モル比)、
- (j) VdFとTFEとの共重合(1~99/1~99モル比)、
- (k) VdFとCTFEとの共重合(1~99/1~99モル比)、
- (l) VdFとCTFEとTFEとの共重合(50~98/1~30/1~30モル比)、

(m) TFEとVdFとプロピレンとの共重合（30～98／1～50／1～50モル比）、

(n) ETとHFPとVdFとの共重合（10～85／10～45／1～45モル比）、

- 5 (o) ETとHFPとVdFとTFEとの共重合（10～85／10～45／1～45／1～30モル比）

上記ラジカル重合性モノマーの重合は、非エチレン性フルオロカーボンの存在下に行うものであることが好ましい。上記非エチレン性フルオロカーボンとしては、炭素数1～5の鎖状又は環状の飽和フルオロカーボンが好ましく、このようなフルオロカーボンとしては、例えば、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン  
10 （臨界温度〔 $T_c$ 〕＝25.82℃）、トリフルオロエタン（ $T_c$ ＝72.6℃）、テトラフルオロエタン（ $T_c$ ＝101.03℃）、ペンタフルオロエタン等の水素含有非エチレン性フルオロカーボン類；テトラフルオロメタン（ $CF_4$ 、 $T_c$ ＝－45.64℃）、パーフルオロエタン（ $C_2F_6$ 、 $T_c$ ＝19.88℃  
15 ）、パーフルオロシクロブタン（ $T_c$ ＝115.22℃）等の非エチレン性パーフルオロカーボン類等が挙げられる。上記非エチレン性フルオロカーボンは反応場で上記ラジカル重合性モノマーの希釈剤として働き、反応熱の除熱を助ける。また、反応場におけるラジカル重合開始剤の溶解性及び生成してくるフルオロポリマーの粒子の安定性を高め、膨潤により粒子同士が接着しないようにすることが  
20 ができる。

上記非エチレン性フルオロカーボンは、上述の特定の反応場における超臨界発現温度を低下させエネルギー効率を高める点で、単独で存在する場合の臨界温度 $T_c^{critical}$ が、ラジカル重合性モノマー1種又は2種以上が有する臨界温度よりも低いものが好ましい。このような臨界温度 $T_c^{critical}$ を有する非エチレン性フルオロカーボンとしては、上述の非エチレン性フルオロカーボン類が好ましく、  
25 テトラフルオロメタン、パーフルオロエタンがより好ましく、超臨界発現温度を低下させるためには後述の二酸化炭素を併用しないことが好ましい。

非エチレン性フルオロカーボンは、使用する場合は、上記ラジカル重合性モノマー全量に対して1～500質量%であることが好ましい。多すぎると反応後に

回収すべき非エチレン性フルオロカーボン量が多くなったり、非エチレン性フルオロカーボンへのラジカル重合開始剤溶解量が増加したり、分子量の低いフルオロポリマーの生成量が増えるので好ましくない。より好ましい上限は、300質量%であり、更に好ましい上限は、200質量%である。

- 5 本発明のフルオロポリマー製造方法（I I）は、特定の反応場において上述のラジカル重合性モノマーの重合を二酸化炭素の存在下に行うことを特徴とするものである。上記二酸化炭素は、上述の非エチレン性フルオロカーボンと同様、反応場で上述のラジカル重合性モノマーの希釈剤として働き、反応熱の除熱を助けるとともに、反応場におけるラジカル重合開始剤の溶解性及び生成してくるフル
- 10 オロポリマーの粒子の安定性を高め、膨潤により粒子同士が接着しないようにすることができる。

上記フルオロポリマー製造方法（I I）における特定の反応場は、本発明のフルオロポリマー製造方法について上述したように、超臨界発現状態である。

- 上記二酸化炭素は、存在量が上述のラジカル重合性モノマーと等モル以下である。等モルを超えると、分子量の低いフルオロポリマーの生成量が増えるので好ましくない。上記二酸化炭素の存在量の好ましい上限は、上記二酸化炭素と上記ラジカル重合性モノマーとの合計モル数の50%であり、より好ましい上限は、30%であり、更に好ましい上限は、10%である。上記二酸化炭素の存在量は、上記範囲内であれば、通常、上記二酸化炭素と上記ラジカル重合性モノマーとの
- 20 合計モル数の1%以上であっても、ラジカル重合開始剤の溶解性と、生成してくるフルオロポリマーの粒子の安定性を高め、膨潤により粒子同士が接着しないようにすることができる。

- 上記二酸化炭素は、反応場に存在させることによりモノマー密度が低下し、得られるフルオロポリマーの重合度が低くなる傾向にあるので、目的とするフルオ
- 25 ロポリマーのMwを考慮し、また、用いるラジカル重合開始剤の反応場への溶解性等も考慮したうえで用いる必要がある。

本発明のフルオロポリマー製造方法（I I）は、ラジカル重合性モノマーの重合を二酸化炭素の存在下に行うことにより、例えば、用いるラジカル重合開始剤の反応場への溶解性を向上することができるが、特定の反応場における温度を高

めに設定することにより、上述の範囲内の $M_w$ と $M_w/M_n$ とを有するフルオロポリマーを得ることができ、上記温度は、例えば、超臨界発現温度より $100^{\circ}\text{C}$ 高い温度を超えるものであってもよいが、ユニモーダルな分子量分布を有するフルオロポリマーを得るためには、温度範囲は超臨界発現温度より $100^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下であることが好ましい。超臨界発現温度より $100^{\circ}\text{C}$ 高い温度を超えると、得られるフルオロポリマーの分子量分布がバイモーダルになる場合がある。上記温度は、上記特定の反応場の超臨界発現温度より $50^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下であることがより好ましく、上記特定の反応場の超臨界発現温度より $30^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下であることが更に好ましく、用いるラジカル重合性モノマーの液化が起こりにくい点及び運転操作上の点で、上記特定の反応場の超臨界発現温度より $15^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下であることが特に好ましい。

本発明のフルオロポリマー製造方法（I I）の特定の反応場における圧力は、二酸化炭素の分圧が寄与することにより、ラジカル重合性モノマーの重合を二酸化炭素の非存在下に行う場合に比べて高くなる傾向にあるが、 $40\text{MPa}$ 以下であることが好ましい。

本発明のフルオロポリマー製造方法（I）は、特定の反応場における圧力を $40\text{MPa}$ 以下、温度を超臨界発現温度より $100^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下に抑え、上述の範囲内の $M_w$ と $M_w/M_n$ とを有するフルオロポリマーを得ることができる。

本発明のフルオロポリマー製造方法において、上記ラジカル重合性モノマーの重合は、ラジカル重合開始剤の存在下に行うことが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物、無機過酸化物等の過酸化物、アゾ化合物等を使用することができる。

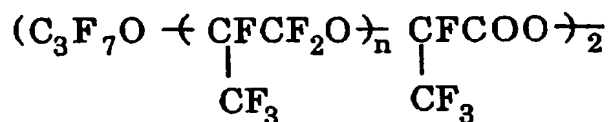
上記ラジカル重合開始剤は、連鎖移動性を有しないものであってもよいし、連鎖移動性を有するものであってもよい。

上記ラジカル重合開始剤として連鎖移動性を有しないものを用いた場合、連鎖移動剤を用いなければ、得られるフルオロポリマーの分子量分布は、連鎖移動剤を用いたときに比べて高分子量側のピーク（ $P'$ ）が大きくなり、低分子量側のピーク（ $Q'$ ）にはあまり変化がないのでバイモーダルとなる傾向にあるが、連鎖移動剤をも存在させることにより、高分子量側のピーク（ $P'$ ）を小さくし、

ユニモーダルにすることが可能である。

上記ラジカル重合開始剤として連鎖移動性を有するものを用い、かつ、連鎖移動剤をも用いた場合、定常状態における反応容器内のフルオロポリマーの量を上述の範囲内に高めることにより、得られるフルオロポリマーのMwとMw/Mnとを容易に上述の範囲内にすることができ、分子量分布をユニモーダルにすることができる。分子量分布がユニモーダルとなるのは、連鎖移動性があることから高分子量側のピーク（P'）と低分子量側のピーク（Q'）とが小さい傾向にあるが、定常状態における反応容器内のフルオロポリマーの量を上述の範囲内にすることにより高分子量側のピーク（P'）を大きくすることができ、低分子量側のピーク（Q'）を吸収したようにみえることによると考えられる。

連鎖移動性を有しない有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、パーフルオロプロピオニルパーオキシド、パーフルオロブチリルパーオキシド等の一般式（C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>COO-）<sub>2</sub>（mは、1～5の整数を表す。）で表される直鎖状のパーフルオロジアシルパーオキシド；パーフルオロ（2-ノルマルプロポキシプロピオニル）パーオキシド等の下記一般式



（nは、0～2の整数を表す。）で表されるビス〔2, 2'-（パーフルオロプロポキシオキシアルキレンプロピオニル）〕パーオキシド；ビス（ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル）パーオキシド〔DHP〕等のフッ素系ジアシルパーオキシド等が挙げられる。

連鎖移動性を有する有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、イソブチリルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、スクシニクアシッドパーオキシド等の非フッ素系ジアシルパーオキシド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチル

ヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジエチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；

- 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパー  
5 オキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシル  
10 ルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボ  
15 ネート、t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル  
等が挙げられる。

無機過酸化物としては特に限定されず、例えば、過酸化水素、過硫酸塩等が挙げられる。

- 過硫酸塩としては特に限定されず、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナ  
20 リウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。

また、上記過酸化物の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。

- アゾ化合物としては特に限定されず、例えば、シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)

- ル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチルアミド二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。

- 上記ラジカル重合開始剤としては、なかでも、蒸気圧が低いこと、及び、不安定なフルオロポリマー末端が生成しない点から、有機過酸化物が好ましく、なかでも、超臨界発現状態にある上記主要成分に溶解しやすい点から、パーオキシジカーボネート、フッ素系ジアシルパーオキサイド、及び/又は、非フッ素系ジアシルパーオキサイドが好ましい。

- 上記ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合性モノマー全量の0.001~10質量%であることが好ましい。ラジカル重合開始剤が0.001質量%より少ないと、重合しないか又は生産性が著しく低下したり、成形不良の原因となる超高分子量のフルオロポリマーが生成する傾向にあり、10質量%を超えると、分子量が著しく低下して、得られる成形体は機械的強度、耐摩耗性等の点で不十分となりやすく、ラジカル重合開始剤にかかるコストが高くなったり、成形物の強度が低くなる傾向にある。より好ましい下限は、0.005質量%であり、より好ましい上限は、2質量%である。

- また、本発明において、反応に関与しないかぎり、その他の添加剤を加えてもよい。上記その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、ラジカル重合開始剤の溶剤(炭酸ジエチル、パーフルオロヘキサン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピレンアルコール等)等が挙げられる。

本発明のフルオロポリマー製造方法によれば、上述のラジカル重合性モノマーを構成単位とするフルオロポリマーを製造することができる。上記フルオロポリ

マーは樹脂であってもエラストマーであってもよい。

本発明のフルオロポリマー製造方法により製造することができるフルオロポリマーとしては特に限定されず、例えば、上記樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン〔P T F E〕、ポリビニデンフルオライド〔P V d F〕、ポリクロトリフルオロエチレン〔P C T F E〕、V d F／T F E共重合体、V d F／T F E／C T F E共重合体、T F E／H F P共重合体〔F E P。H F P含有量30モル%以下〕、T F E／P A V E共重合体〔P F A。P A V E含有量20モル%以下〕等が挙げられる。上記エラストマーとしては、V d F／H F P共重合体、V d F／H F P／T F E共重合体、H F P／E T共重合体、H F P／E T／T F E共重合体、H F P／E T／V d F共重合体、H F P／E T／V d F／T F E共重合体、T F E／P A V E共重合体（P A V E含有量21～50モル%）、T F E／H F P共重合体（H F P含有量31～50モル%）、T F E／プロピレン共重合体、V d F／C T F E共重合体、T F E／V d F／プロピレン共重合体等が挙げられる。

15 本発明のフルオロポリマー製造方法は、上述のように、高分子量でかつ分子量分布が狭いフルオロポリマーを得られることから、射出成形、押出成形等に用いられる成形材料、各種ライニング等に用いられる粉体塗料の材料等として幅広い用途がある。例えば、均一でピンホールのない薄い膜を形成することができるオルガノゾル塗料の原料粉末として好適に用いられる。上記オルガノゾル塗料は、  
20 主に金属外装建材の仕上げ塗料として用いられる。

本発明のフルオロポリマー製造方法は、特にポリビニリデンフルオライド〔P V d F〕、ポリクロトリフルオロエチレン〔P C T F E〕の製造に好適である。

本発明のフルオロポリマー製造方法により得られるP V d Fは、例えば、粉末塗装による化学機器等へのライニング；押出成形によるS U S酸洗槽、クロムメッキ槽等のシートライニング；同じく押出成形によるラインドパイプ等の耐食ライニング；射出成形によるダイヤフラムバルブ等のバルブ、ポンプ等の製造等に用いることができ、電線被覆材、コンデンサーフィルム、圧電・焦電フィルム、釣り糸等にも用いることができる。

本発明のフルオロポリマー製造方法により得られるP C T F Eは、例えば、医



薬品の包装材やエレクトロルミネッセンス〔EL〕の防湿フィルム等の低透湿性を要求される用途に特に好適である。

参考までに、代表的なラジカル重合性モノマー及び非エチレン性フルオロカーボンの臨界圧力（ $P_c$ ）と臨界温度（ $T_c$ ）を示しておく。

5	モノマー等物質名	$P_c$ (MPa)	$T_c$ (K)	文献
	VdF	4.430	303.30	1
	HFP	2.900	367.10	2
	TFE	3.940	306.00	3
	CTFE	3.960	379.00	4
10	PMVE	2.803	362.33	5
	PEVE	2.266	394.67	5
	PPVE	1.901	423.51	5
	エチレン	5.041	282.34	6
	プロピレン	4.600	364.90	6
15	パーフルオロメタン	3.745	227.51	7
	トリフルオロメタン	4.836	298.97	7
	ジフルオロメタン	5.830	351.55	8
	パーフルオロエタン	3.043	293.03	9
	1,1,1,2-テトラフルオロエタン			
20		4.056	374.18	10
	1,1,1-トリフルオロエタン	3.765	345.75	11
	1,1-ジフルオロエタン	4.516	386.41	7
	パーフルオロシクロブタン	2.773	388.37	12

文献名は以下のとおりである。

- 25 1: Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K., "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification," 4th Ed., Wiley Interscience, New York (1986)

薬品の包装材料やエレクトロルミネッセンス〔EL〕の防湿フィルム等の低透湿性を要求される用途に特に好適である。

参考までに、代表的なラジカル重合性モノマー及び非エチレン性フルオロカーボンの臨界圧力（ $P_c$ ）と臨界温度（ $T_c$ ）を示しておく。

5	モノマー等物質名	$P_c$ (MPa)	$T_c$ (K)	文献
	VdF	4.430	303.30	1
	HFP	2.900	367.10	2
	TFE	3.940	306.00	3
	CTFE	3.960	379.00	4
10	PMVE	2.803	362.33	5
	PEVE	2.266	394.67	5
	PPVE	1.901	423.51	5
	エチレン	5.041	282.34	6
	プロピレン	4.600	364.90	6
15	パーフルオロメタン	3.745	227.51	7
	トリフルオロメタン	4.836	298.97	7
	ジフルオロメタン	5.830	351.55	8
	パーフルオロエタン	3.043	293.03	9
	1,1,1,2-テトラフルオロエタン			
20		4.056	374.18	10
	1,1,1-トリフルオロエタン	3.765	345.75	11
	1,1-ジフルオロエタン	4.516	386.41	7
	パーフルオロシクロブタン	2.773	388.37	12

文献名は以下のとおりである。

- 25 1: Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K., "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification," 4th Ed., Wiley Interscience, New York (1986)

2: Matheson Comany, Inc., "Matheson Gas Data Book" unabridged ed., 4 vols., East Rutherford, New Jersey (1974).

3: Weiss, G., "Hazardous Chemicals Data Book," Noyes Data Corp. Park Ridge, NJ (1986).

4: Engineering Sciences Data, Item 91006, "Vapor Pressures and Critical Points of Liquids. Halogenated Ethylenes," ESDU, London April (1991).

5: 推算 (Lydersen法)

6: Tsonopoulos, C., Ambrose, D., "Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 6. Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons" J. Chem. Eng. Data 41, 645 (1996).

7: Thermodynamics Research Center, "TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons" The Texas A&M University System, College Station, TX (1996).

8: Gross, U., Song, Y. W., "Thermal Conductivities of New Refrigerants R125 and R32 Measured by the Transient Hot-Wire Method" Int. J. Thermophys. 17 (3), 607 (1996).

9: Wilson, L. C., Wilding, W. V., Wilson, H. L., Wilson, G. M., "Critical Point Measurements by a New Flow Method and a Traditional Static Method" J. Chem. Eng.

Data 40, 765 (1995).

10: McLinden, M. O., Huber, M. L., Outcalt, S. L., "Thermophysical Properties of Alternative Refrigerants: Status of the HFCs" ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, LA—November 28 (1993).

11: Nagel, Bier, K., Int. J. Refrigeration 19 (4), 264 (1996).

12: Thermodynamics Research Center, "Selected Values of Properties of Chemical Compounds," Data Project, Texas A&M University, College Station, Texas (1983).

#### 15 発明を実施するための最良の形態

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

##### 平均重合速度

容積が分かっている重合槽で連続重合を行い、単位滞留時間内に得られたフルオロポリマーの量を測定する。上記フルオロポリマーの量を重合槽容積及び重合時間で除したものを平均重合速度とした。

#### 実施例 1

1083mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド〔VdF〕を21.7g/分の速度で仕込み、反応場の圧力を6.5MPa（モノマー密度 $\rho_m = 0.60 \text{ g/ml}$ 、 $\rho_m / \rho_0 = 1.44$ ）になるように、オートクレーブ底部に取り付けたバルブを開閉した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌しながら反応場の温度（反応温度）が40℃になるようにバンドヒーターで加熱した。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート50%メタノール希釈溶液（日本油脂社製、パーロイルNP  
P）をシリンジポンプにより0.095g/分の速度で反応場に仕込んだ。オート  
5 クレーブ底部のバルブより流出した流体中に含まれるフルオロポリマーはフイ  
ルター付きのポリマー捕集器によって捕集し、流体中に含まれる未反応のラジカ  
ル重合性モノマーは大気放出した。反応場の圧力は6.5MPa、温度は40℃  
であった。反応場の圧力及び温度の条件は、VdFが単独で存在するときの臨界  
圧力（4.430MPa）を超え、かつ、VdFが単独で存在するときの臨界温  
度（30.15℃）を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を  
10 形成している。

反応開始後、定常状態である120分から150分の間にポリマー捕集器に捕  
集された固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥し、白色フルオロポリマ  
ーAを10.8g得た。従って、定常状態における反応容器の容積1リットルあ  
たりのポリマー重量は、9.97gであった。このときの平均重合速度は、20.  
15 0g/（リットル・時間）であり、滞留時間は、29.9分であった。

上記白色フルオロポリマーAをサイズ排除クロマトグラフ〔SEC〕で分析し  
た結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量〔Mn〕=81,000、重量平均  
分子量〔Mw〕=203,000、Mw/Mn=2.51のユニモーダル分子量分布が得られた。結果を図1に示す。

20

## 実施例2

1083mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換  
したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド〔  
VdF〕を21.7g/分の速度で仕込み、反応場の圧力を6.5MPa（モノ  
25 マー密度 $\rho_m=0.60\text{ g/ml}$ 、 $\rho_m/\rho_0=1.44$ ）になるようにオートク  
レーブ底部に取り付けたバルブを開閉した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌しなが  
ら反応場の温度（反応温度）が40℃になるようにバンドヒーターで加熱した。

ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてジエチルパーオキシジカー  
ボネート〔DEPDC〕17.7%炭酸ジエチル〔DEC〕希釈溶液をシリンジ

ポンプにより 0.225 g/分の速度で反応場に仕込んだ。オートクレーブ底部のバルブより流出した流体中に含まれるフルオロポリマーはフィルター付きのポリマー捕集器によって捕集し、流体中に含まれる未反応のラジカル重合性モノマーは大気放出した。重合反応場の圧力は 6.5 MPa、温度は 40℃であった。

- 5 反応場の圧力及び温度の条件は、VdFが単独で存在するときの臨界圧力（4.430 MPa）を超え、かつ、VdFが単独で存在するときの臨界温度（30.15℃）を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

- 10 反応開始後、定常状態である90分から120分の間にポリマー捕集器に捕集された固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥し、白色フルオロポリマーBを20.7 g得た。従って、定常状態における反応容器の容積1リットルあたりのポリマー重量は、19.1 gであった。このときの平均重合速度は、38.2 g/(リットル・時間)であり、滞留時間は、30.0分であった。

- 15 上記白色フルオロポリマーBをSECで分析した結果、ポリスチレン換算値で  $M_n = 134,000$ 、 $M_w = 336,000$ 、 $M_w/M_n = 2.52$  のユニモダルの分子量分布が得られた。結果を図2に示す。

#### 比較例 1

- 20 219 mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド〔VdF〕を9.57 g/分の速度で仕込み、反応場の圧力を6.5 MPa（モノマー密度  $\rho_m = 0.60 \text{ g/ml}$ 、 $\rho_m/\rho_0 = 1.44$ ）になるようにオートクレーブ底部に取り付けたバルブを開閉した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌しながら反応場の温度（反応温度）が40℃になるようにバンドヒーターで加熱した。

- 25 ついで有機過酸化物系のラジカル重合開始剤としてジエチルパーオキシジカーボネート〔DEPDC〕21.7%炭酸ジエチル〔DEC〕希釈溶液をシリンジポンプにより0.10 g/分の速度で反応場に仕込んだ。オートクレーブ底部のバルブより流出した流体中に含まれるフルオロポリマーはフィルター付きのポリマー捕集器によって捕集し、流体中に含まれる未反応のラジカル重合性モノマー

は大気放出した。重合反応場の圧力は6.5 MPa、温度は40℃であった。反応場の圧力及び温度の条件は、VdFが単独で存在するときの臨界圧力(4.430 MPa)を超え、かつ、VdFが単独で存在するときの臨界温度(30.15℃)を超えていることから、本発明でいう超臨界状態の反応場を形成している。

- 5 反応開始後、定常状態である105分から120分の間にポリマー捕集器に捕集された固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥し、白色フルオロポリマーCを1.2 g得た。従って、定常状態における反応容器の容積1リットルあたりのポリマー重量は、5.48 gであった。このときの平均重合速度は、22.0 g/(リットル・時間)であり、滞留時間は、14.9分であった。

- 10 上記白色フルオロポリマーCをSECで分析した結果、ポリスチレン換算値で  $M_n = 75,400$ 、 $M_w = 274,000$ 、 $M_w/M_n = 3.63$ のバイモーダルな分子量分布が得られた。結果を図3に示す。

## 比較例2

- 15 219 mlの内容積のステンレススチール製オートクレーブを充分窒素置換したのち、真空状態で高圧プランジャーポンプによりビニリデンフルオライド[VdF]を5.48 g/分の速度で仕込み、反応場の圧力を5.7 MPa(モノマー密度  $\rho_m = 0.5 \text{ g/ml}$ 、 $\rho_m/\rho_0 = 1.20$ )になるようにオートクレーブ底部に取り付けたバルブを開閉した。電磁式攪拌機にて内部を攪拌しながら反
- 20 応場の温度(反応温度)が40℃になるようにバンドヒーターで加熱した。

- ついで有機過氧化物系のラジカル重合開始剤としてビス( $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド[DHP]の0.42%パーフルオロヘキサン希釈溶液をシリンジポンプにより0.128 g/分の速度で反応場に仕込んだ。オートクレーブ底部のバルブより流出した流体中に含まれるフルオロポリ
- 25 マーはフィルター付きのポリマー捕集器によって捕集し、流体中に含まれる未反応のラジカル重合性モノマーは大気放出した。重合反応場の圧力は5.7 MPa、温度は40℃であった。反応場の圧力および温度の条件は、VdFが単独で存在するときの臨界圧力(4.430 MPa)を超え、かつVdFが単独で存在するときの臨界温度(30.15℃)を超えていることから、本発明でいう超臨界状

態の反応場を形成している。

反応開始後、定常状態である100分から120分の間にポリマー捕集部に捕集された固形の生成物を60℃の真空中で15時間乾燥し、白色フルオロポリマーDを0.298 g得た。従って、定常状態における反応容器1リットルあたりのポリマー重量は1.36 gであった。このときの平均重合速度は4.08 g/(リットル・時間)であり、滞留時間は20.0分であった。

上記白色フルオロポリマーDをSECで分析した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量 $M_n = 145,000$ 、重量平均分子量 $M_w = 691,000$ 、 $M_w/M_n = 4.77$ のバイモーダルな分子量分布が得られた。結果を図4に示す。

10

### 実施例 3

連鎖移動剤として炭酸ジエチルをシリンジポンプにより0.0921 g/分で反応場に仕込んだ以外は比較例2と同様にして白色フルオロポリマーEを0.538 g得た。従って、定常状態における反応容器1リットルあたりのポリマー重量は2.46 gであった。このときの平均重合速度は7.4 g/(リットル・時間)であり、滞留時間は、19.9分であった。

15

上記白色フルオロポリマーEをSECで分析した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量 $M_n = 171,000$ 、重量平均分子量 $M_w = 302,000$ 、 $M_w/M_n = 1.77$ のユニモーダルな分子量分布が得られた。結果を図5に示す。

20

### 実施例 4

連鎖移動剤としてアセトンをシリンジポンプにより0.0224 g/分で反応場に仕込んだ以外は、実施例3と同様にして白色フルオロポリマーFを0.933 g得た。従って、定常状態における反応容器1リットルあたりのポリマー重量は4.26 gであった。このときの平均重合速度は12.8 g/(リットル・時間)であり、滞留時間は、20.0分であった。

25

上記白色フルオロポリマーFをSECで分析した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量 $M_n = 179,000$ 、重量平均分子量 $M_w = 383,000$ 、 $M_w/M_n = 2.14$ のユニモーダルな分子量分布が得られた。結果を図6に示す。



### 実施例 5

連鎖移動剤としてマロン酸ジエチル [DEM] をシリンジポンプにより 0. 0  
1 5 9 g / 分で反応場に仕込んだ以外は、実施例 3 と同様にして白色フルオロポリ  
5 マー G を 0. 1 7 8 g 得た。従って、定常状態における反応容器 1 リットルあ  
たりのポリマー重量は 0. 8 1 2 g であった。このときの平均重合速度は 2. 4  
g / (リットル・時間) であり、滞留時間は、20. 3 分であった。上記白色フ  
ルオロポリマー G を SEC で分析した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量  
Mn = 1 7 1, 0 0 0、重量平均分子量 Mw = 3 0 2, 0 0 0、Mw / Mn = 1.  
10 7 4 のユニモーダルの分子量分布が得られた。結果を図 7 に示す。

### 産業上の利用可能性

本発明のフルオロポリマーの製造方法は、上述の構成よりなるので、超臨界発  
現状態において、連続重合法によりフルオロポリマー濃度を一定以上に保つこと  
15 により、高分子量かつ分子量分布が狭いフルオロポリマーを得ることができる。

## 請求の範囲

1. 特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を連続重合法により  
行い、フルオロポリマーを得ることよりなるフルオロポリマー製造方法であって、  
5 前記特定の反応場は、超臨界発現状態であり、圧力が40MPa以下であり、温  
度が前記特定の反応場の超臨界発現温度より100℃高い温度以下であるもので  
あり、  
前記ラジカル重合性モノマーは、フッ素含有エチレン性モノマーからなるもので  
あり、  
10 前記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕が15万以  
上であり、前記ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕とポリスチレン換算数  
平均分子量〔Mn〕との比〔Mw/Mn〕が1を超え、3以下であるものである  
ことを特徴とするフルオロポリマー製造方法。
- 15 2. 特定の反応場においてラジカル重合性モノマーの重合を二酸化炭素の存在  
下に連続重合法により行い、フルオロポリマーを得ることよりなるフルオロポリ  
マー製造方法であって、  
前記特定の反応場は、超臨界発現状態であり、  
前記ラジカル重合性モノマーは、フッ素含有エチレン性モノマーからなるもので  
20 あり、  
前記二酸化炭素は、存在量が前記ラジカル重合性モノマーと等モル以下であり、  
前記フルオロポリマーは、ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕が15万以  
上であり、前記ポリスチレン換算重量平均分子量〔Mw〕とポリスチレン換算数  
平均分子量〔Mn〕との比〔Mw/Mn〕が1を超え、3以下であるものである  
25 ことを特徴とするフルオロポリマー製造方法。
3. 特定の反応場は、更に、圧力が40MPa以下であり、温度が前記特定の  
反応場の超臨界発現温度より100℃高い温度以下である請求の範囲第2項記載  
のフルオロポリマー製造方法。

4. 特定の反応場は、更に、モノマー密度  $[\rho_m]$  とモノマー臨界密度  $[\rho_0]$  との比  $[\rho_m/\rho_0]$  が 1.1 以上である請求の範囲第 1、2 又は 3 項記載のフルオロポリマー製造方法。

5

5. ラジカル重合性モノマーの重合は、連鎖移動剤の存在下に行うものである請求の範囲第 1、2、3 又は 4 項記載のフルオロポリマー製造方法。

10

6. 連続重合法は、定常状態において、反応容器内のフルオロポリマーの量が前記反応容器の容積 1 リットルあたり 8 g 以上となるように行うものである請求の範囲第 5 項記載のフルオロポリマー製造方法。

15

7. フッ素含有エチレン性モノマーは、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つからなるものである請求の範囲第 1、2、3、4、5 又は 6 項記載のフルオロポリマー製造方法。

20

8. フッ素含有エチレン性モノマーは、ビニリデンフルオライドからなるものである請求の範囲第 1、2、3、4、5 又は 6 項記載のフルオロポリマー製造方法。

25

9. ラジカル重合性モノマーの重合は、ラジカル重合開始剤の存在下に行うものである請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 項記載のフルオロポリマー製造方法。

10. ラジカル重合開始剤は、有機過酸化物である請求の範囲第 9 項記載のフルオロポリマー製造方法。

11. 有機過酸化物は、パーオキシジカーボネート、フッ素系ジアシルパーオ

キサイド、及び／又は、非フッ素系ジasilパーオキシサイドである請求の範囲第  
10項記載のフルオロポリマー製造方法。

12. ラジカル重合性モノマーの重合は、非エチレン性フルオロカーボンの存  
5 在下に行うものである請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10  
又は11項記載のフルオロポリマー製造方法。

図 1

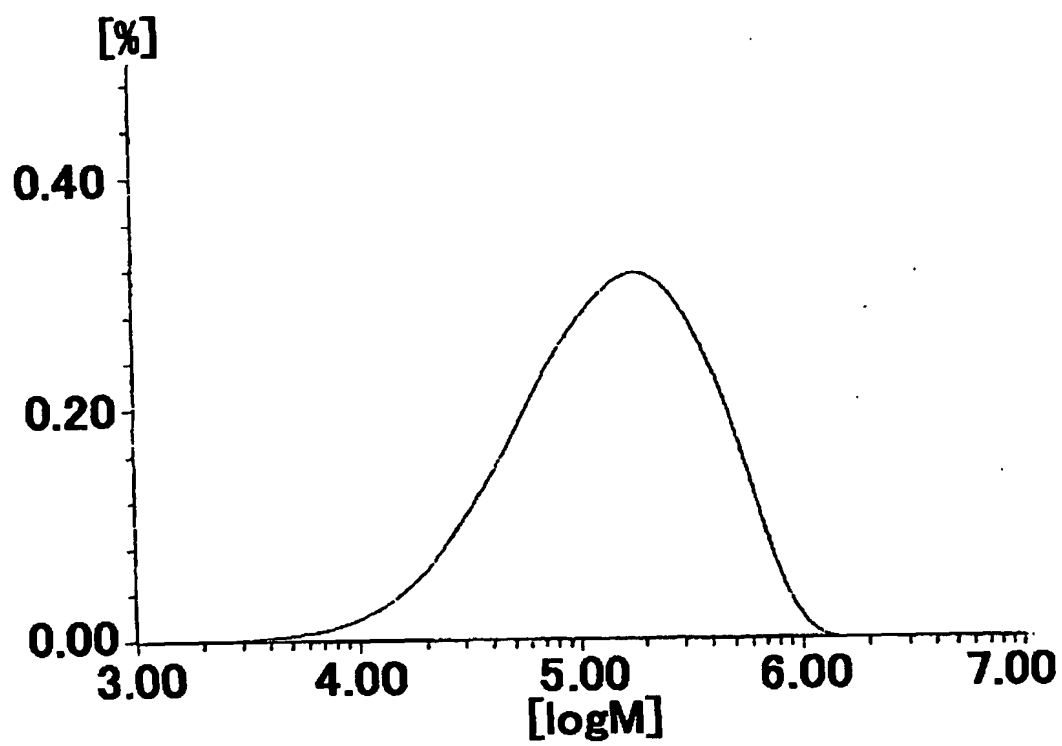


図 2

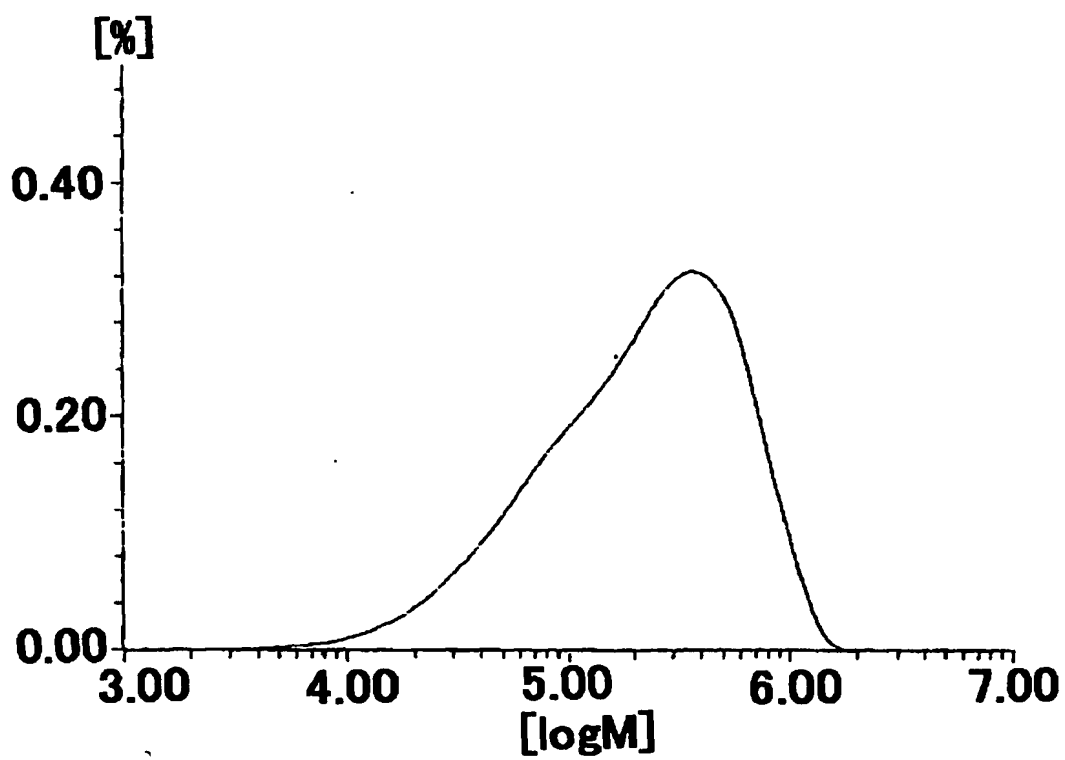


図 3

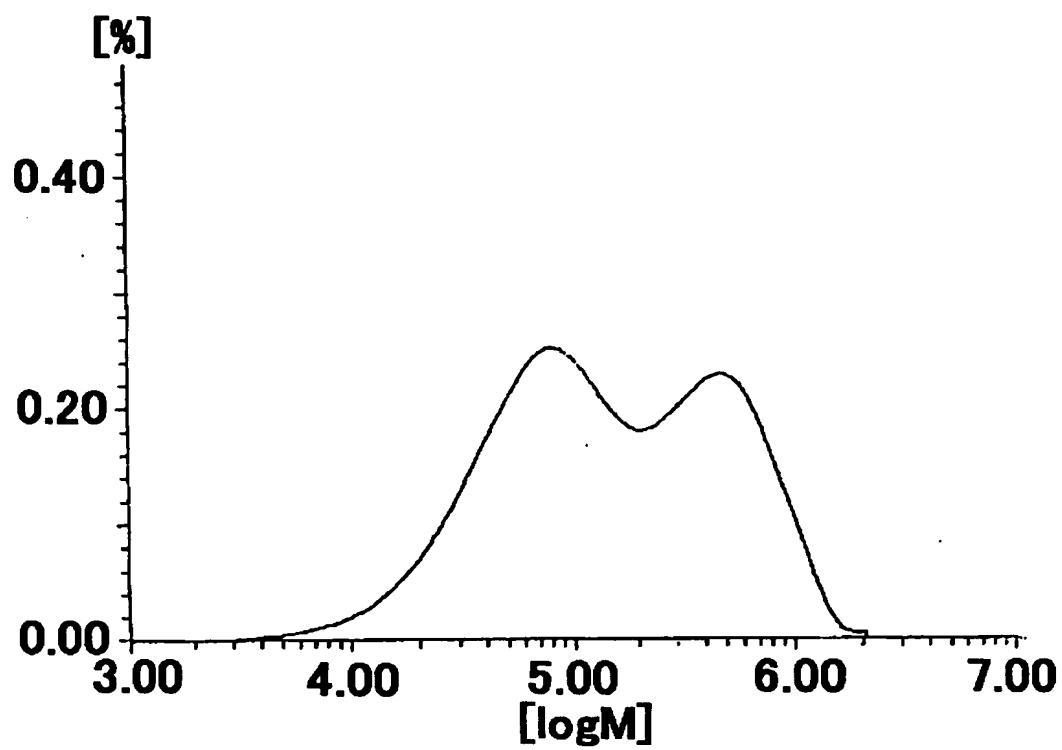


図 4

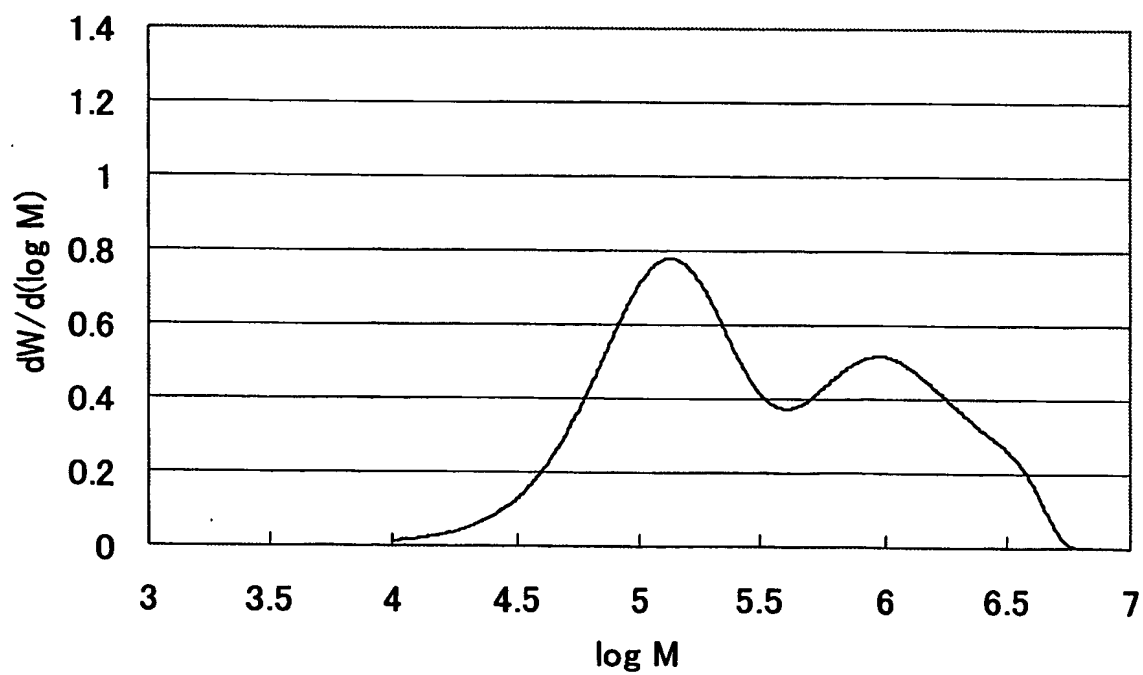


図 5

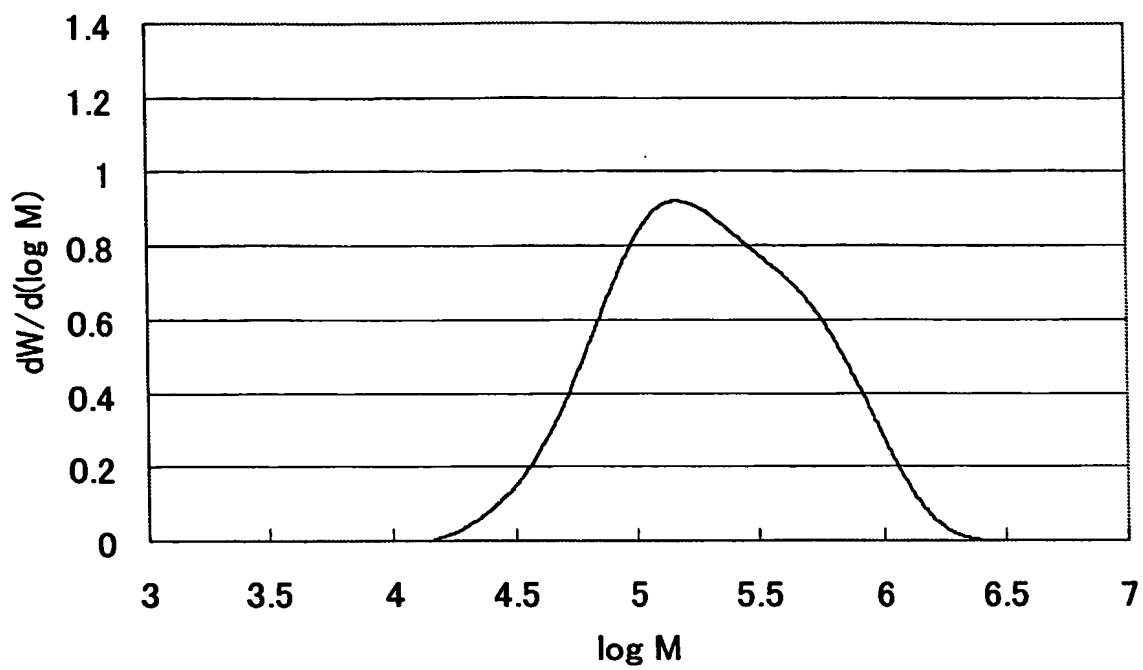


図 6

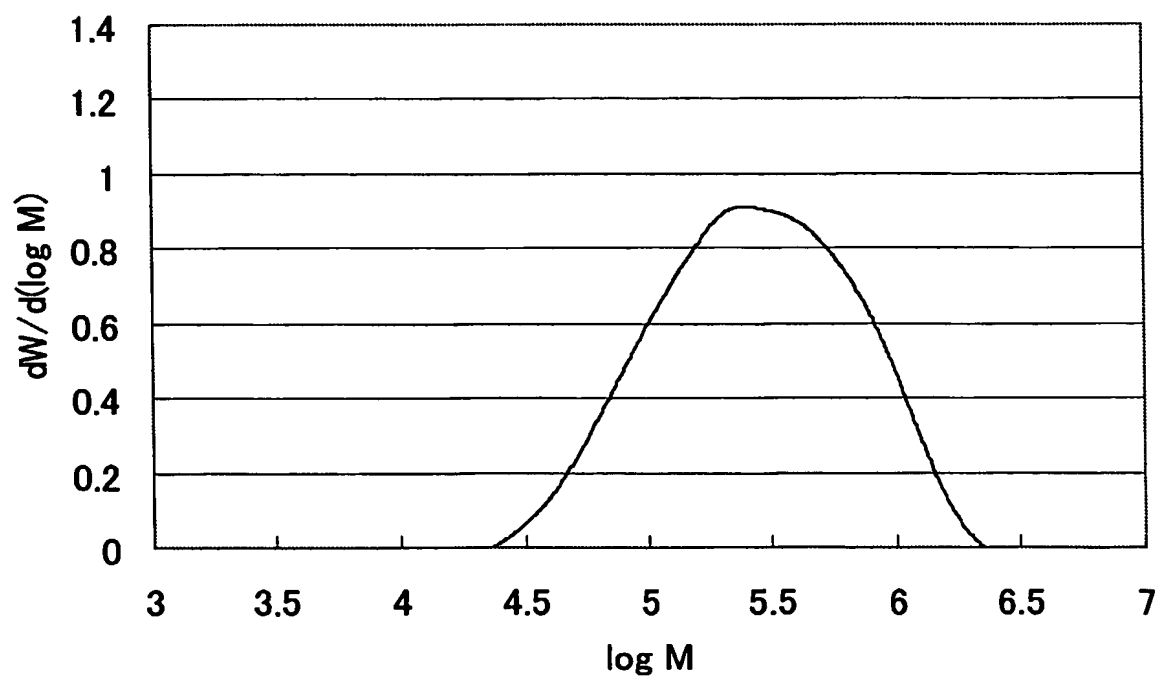
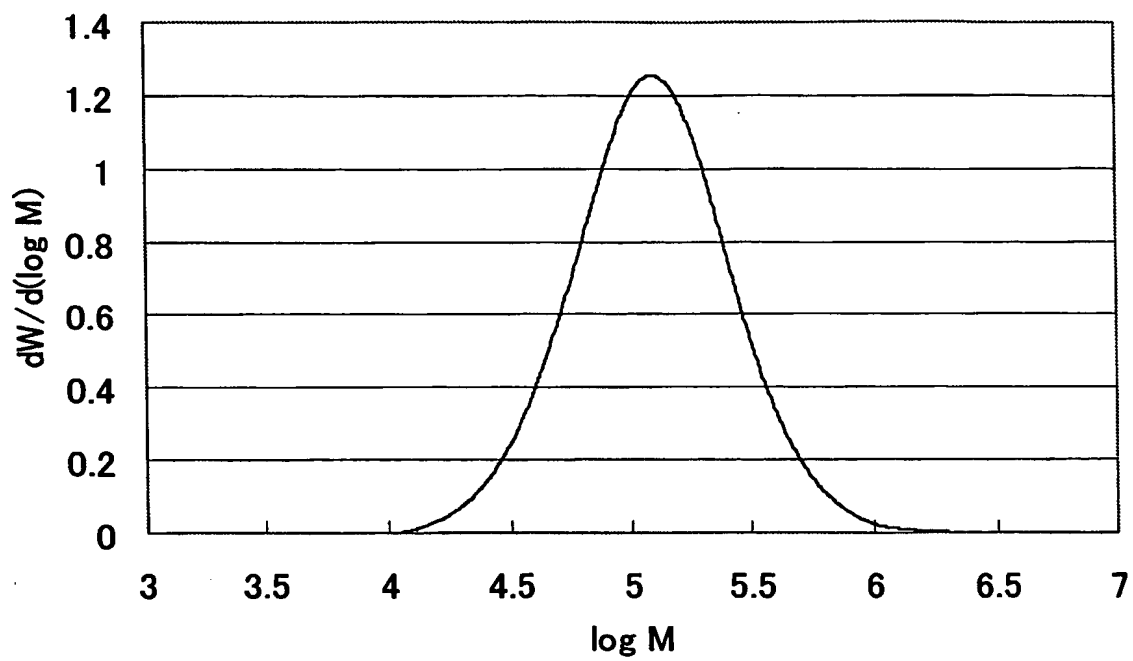


図 7





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/10899

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00, 14/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00-2/60, 14/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/42259 A (Daikin Industries, Ltd.), 22 May, 2003 (22.05.03), Claims & JP 2003-206317 A	1-12
P, X	JP 2003-165813 A (Nihon University), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; Par. Nos. [0010], [0015], [0019], [0021] (Family: none)	1-3, 6, 9, 10
P, A	JP 2003-96107 A (Meguo OKAHATA), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims & US 6660818 B & CN 1408735 A & DE 10244637 A & GB 2381791 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 December, 2003 (18.12.03)	Date of mailing of the international search report 13 January, 2004 (13.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/10899

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-145909 A (Atofina), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims & EP 1191042 A & US 20020123585 A	1-12
A	WO 01/34667 A (NORTH CARLINA STATE UNIVERSITY), 15 April, 2003 (15.04.03), Claims & EP 1248807 A & JP 2003-514083 A & US 20030072690 A	1-12
A	JP 2001-511210 A (The University of North Carolina at Chapel Hill), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims & WO 98/34967 A & US 5863612 A & EP 960143 A & CN 1251594 A	1-12
A	WO 00/47641 A (Daikin Industries, Ltd.), 17 August, 2000 (17.08.00), Claims & EP 1193275 A & JP 2000-598556 A	1-12
A	JP 2000-26509 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims & CN 1241581 A & US 6103844 A & EP 964009 B & DE 69909900 T2	1-12
A	JP 10-502689 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims & WO 96/01857 A	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00, 14/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00-2/60, 14/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	WO 03/42259 A(ダイキン工業株式会社)2003. 05. 22 特許請求の範囲&JP 2003-206317 A	1-12
PX	JP 2003-165813 A(学校法人日本大学)2003. 06. 10 特許請求の範囲, [0010], [0015], [0019]及び[0021](ファミリーなし)	1-3, 6, 9, 10
PA	JP 2003-96107 A(岡畑 恵雄)2003. 04. 03 特許請求の範囲&US 6660818 B&CN 1408735 A&DE 10244637 A&GB 2381791 A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-145909 A(アトフィナ)2002. 05. 22 特許請求の範囲&EP 1191042 A&US 20020123585 A	1-12
A	WO 01/34667 A(NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY)2003. 04. 15 特許請求の範囲&EP 1248807 A&JP 2003-514083 A&US 20030072690 A	1-12
A	JP 2001-511210 A(ザ・ユニヴァーシティ・オブ・ノース・キャロ ライナ・アト・チャペル・ヒル)2001. 08. 07 特許請求の範囲&WO 98/34967 A&US 5863612 A&EP 960143 A&CN 125 1594 A	1-12
A	WO 00/47641 A(ダイキン工業株式会社)2000. 08. 17 特許請求の範囲&EP 1193275 A&JP 2000-598556 A	1-12
A	JP 2000-26509 A(イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド ・カンパニー)2000. 01. 25 特許請求の範囲&CN 1241581 A&US 6103844 A&EP 964009 B&DE 6990 9900 T2	1-12
A	JP 10-502689 A(ミネソタ マイニング アンド マニュファク チャリング カンパニー)1998. 03. 10 特許請求の範囲&WO 96/01857 A	1-12